

酸性水溶液からの銀電析法により表面処理された 銅合金リードフレーム材とエポキシ樹脂との密着性向上技術

大貝猛*・高尾慶蔵**・木下慎也***・高月昭***

Improvement of Adhesion Strength Between Epoxy Resin and Copper Alloy Lead-frame with Silver Layer Electrodeposited from Acid Aqueous Solution

by

Takeshi OHGAI*, Keizo TAKAO*, Shinya KINOSHITA and Akira TAKATSUKI**

Adhesion strength between epoxy resin and copper alloy lead-frame was improved using silver layer electrodeposited from acid aqueous solution. Surface roughness of silver layer electrodeposited on copper alloy lead-frame was controlled by the electrodeposition current density. The surface roughness of silver layer electrodeposited from acid aqueous solution was increased up to 2.11 μm , while that electrodeposited from cyanide aqueous solution was around 0.9 μm . The adhesion strength between epoxy resin and copper alloy lead-frame with silver layer was increased to 5.86 MPa with increasing the surface roughness of silver layer up to 1.69 μm . Copper alloy lead-frame with silver layer, which has the surface roughness more than 1.15 μm , showed a conventional level of die bonding and wire bonding properties.

Key words : *electrodeposition, silver, lead-frame, epoxy, adhesion*

1. 緒言

IC や LSI などの半導体デバイスの大多数は Fig.1 に示すようなプラスチックパッケージを外殻としている。この半導体デバイスの組立工程はリードフレーム上に Si チップ半導体を接着するダイボンディング工程、チップとリードを金線で接続するワイヤボンディング工程、さらにリード部以外を熱硬化性エポキシ樹脂により封止するモールドイング工程の 3 工程に大きく分類される。この半導体デバイスのパッケージ技術と実装技術^{1)~3)}は半導体素子が飛躍的に高集積化可能となったことやパッケージを高密度に実装したいというニーズなどから画期的な発展を続けている。

しかし、半導体素子の高集積化とプリント基板への実装方式の変化により発熱量が増大し、熱放散が困難となり、プラスチックパッケージタイプ IC の信頼性が

低下している。その為、リードフレームには従来より多用されてきた 42 合金(Fe-42%Ni 合金)から高熱伝導性の銅合金リードフレーム^{4)~7)}が主流となってきた。一方、封止用エポキシ樹脂の多くはガラス転移温度がはんだ付け温度よりも低く、リフロー半田付け時には樹脂密着強度^{8)~12)}が低下してしまう。この為、パッケージが内部の水蒸気圧に耐え切れずクラックが発生し、このクラック部分から水分や不純物が侵入すると半導体特性が劣化してしまう。

また、一般に、銅は熱放散性や熱伝導性において、他の金属に引けを取らないが、一方、半導体デバイス製品等に重要なボンディング性¹³⁾や電気伝導性においては銀に劣ってしまう為、多くの企業では銅合金系リードフレームにシアン系の銀めっき¹⁴⁾を施している。しかし、このシアンは危険物の一種であり、取り

平成 23 年 6 月 24 日受理

* 物質科学部門 (Division of Chemistry and Materials Science)

** 教育研究支援部 (Technical Division)

*** イサハヤ電子株式会社 (Isahaya Electronics Corporation)

扱いも困難で尚且つ、環境負荷の大きな物質である為、社会的ニーズからもシアンを全く用いない表面処理^{15)~21)}によって樹脂との密着性を向上させる必要がある。ここで、この密着と言う現象には物理的相互作用や化学的相互作用、機械的相互作用などの様々な説が提唱されているが、未だに確立した説がある訳ではない。しかし、その中でも機械的相互作用の一つであるアンカー効果による密着性向上の説は最も有力であると考えられており、被着材の表面が粗ければ粗いほど密着性が向上することは良く知られている。

そこで、本研究では、金属とエポキシ樹脂との密着性について検討を行い、銅を主成分とするリードフレーム表面に電気伝導性に優れた銀めっきを施すこと、アンカー効果に着目した表面粗化を行うこと、製造工程における環境負荷物質の削減として通常銀めっきを行う際に用いる危険物であるシアンを全く含まないノンシアン銀めっき浴を用いて社会のニーズに答えるなどのリードフレーム表面処理法の開発を目的とした。

また、本研究内容は世界的にもあまり前例がなく、基礎的なものからのアプローチであったが、実社会において金属と樹脂の密着性向上は色々な面でこれから重要となってくる課題の一つであると思われる為、これを機に様々な分野への応用を期待する。特に本研究におけるテーマであるエレクトロニクス産業においては密着性向上によってトランジスタなどのプラスチックパッケージ IC の製品としての信頼性が向上し、それらの素子を備え持つ携帯電話やテレビ、パソコン、自動車などといった身近な製品に高付加価値をつけ、さらに便利で機能的な製品を作り出すことが可能になるとと思われる。

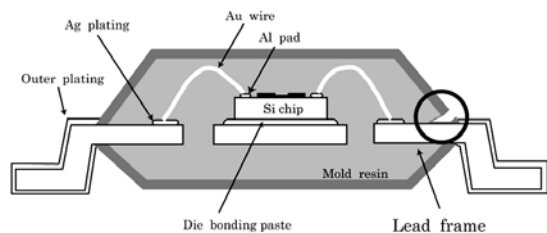


Fig.1 プラスチックパッケージ IC の断面概観図

2. 実験方法

2.1 銅合金リードフレームの表面処理

一般に、銅は熱放散性や熱伝導性においては他金属に引けを取らないが、ボンディング性や電気伝導性においては銀に劣ってしまう。その為、多くの企業で扱われている銅合金系のリードフレームにはシアン系の

銀めっきが施されている。しかし、本実験では環境に有害なシアンを全く含まないノンシアンタイプの市販のめっき浴（メタンスルホン酸浴）を用いて銅合金表面に銀めっきを施し、樹脂との密着において最適な表面粗さを得る為のめっき条件の選定や金属の違い（銅表面および銀表面）による樹脂との密着性の変化を調査した。本研究では、25 mm×25 mm×0.5 mmの銅合金 (Ni: 2.2~2.8wt.%, Si: 0.3~0.7wt.%, Zn: 1.5~2.0wt.%, P: 0.015~0.06wt.%) をリードフレームと見立てた。

まず、アンカー効果の密着性への影響を評価する為、人工的手法によりエメリー研磨紙を用いて銅板表面を研磨し、アセトン脱脂、硫酸水溶液における酸化物除去、超音波洗浄を経た銀めっき無し銅板試料を作製した。

次に、銅板とポリイミドテープを用いて銀めっき処理に用いる試験片を作製し、アセトン脱脂、硫酸水溶液による酸化物除去を経て、銅板側を陰極、金線を陽極としてめっき用電源 (Potentiostat/Galvanostat) に繋ぎ、ストライクめっき用のめっき浴（銀イオン濃度が低い浴）に浸し、定電流でストライクめっきを行った。その後、水洗を経て、本めっき用のめっき浴（銀イオン濃度が高い）に浸し、定電流で本めっきを行った。銀めっき装置の概観図を Fig.2 に示す。

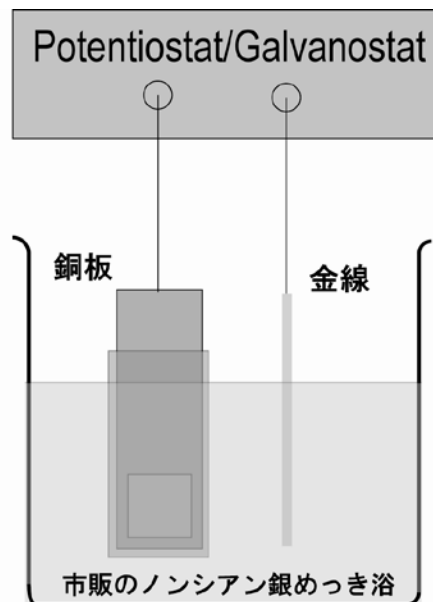


Fig.2 銀めっき装置の概観図

さらに、上記の酸性銀めっき法と比較検討するため、銅合金系リードフレームを取り扱う多くの企業で施されるシアン銀めっき処理された試料を国内の精密部品関連装置メーカーから入手した。

2.2 銅合金リードフレームとエポキシ樹脂との密着性評価

上記の表面処理された銅合金リードフレーム上に、直径 13 mm、高さ 17 mm の円柱状の樹脂 (SiO_2 : 67%, エポキシ樹脂: 15%, フェノール: 10%, その他: 8%) を接着させ、その密着性の評価を行った。

試験片作製の専用金型 (Fig.3) に設置後、ホットプレス機にて 185℃ まで加熱した。185℃ に到達後、樹脂を挿入し、8MPa の圧力で 5 分間圧着させた。

次に、これらの操作により得られた試験片 (Fig.4) を密着性評価用治具 (Fig.5) に設置後、引張試験機によりせん断応力を負荷させて密着性を評価した。また、レーザー顕微鏡を用いてエメリー研磨紙で研磨した銅板表面の表面粗さ R_a を測定し、 R_a と密着性の関係を調査した。

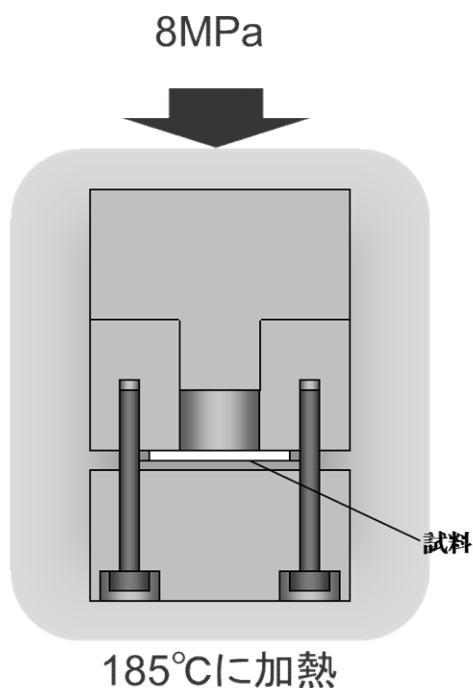


Fig.3 リードフレームとエポキシ樹脂との圧着試験片作製用金型の概観図

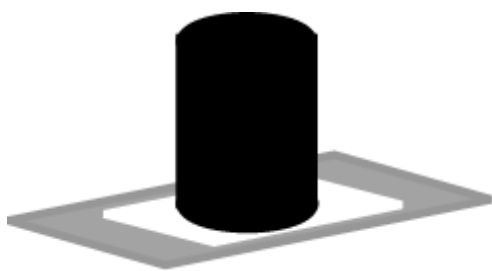


Fig.4 リードフレーム表面に圧着させたエポキシ樹脂試験片の概観図

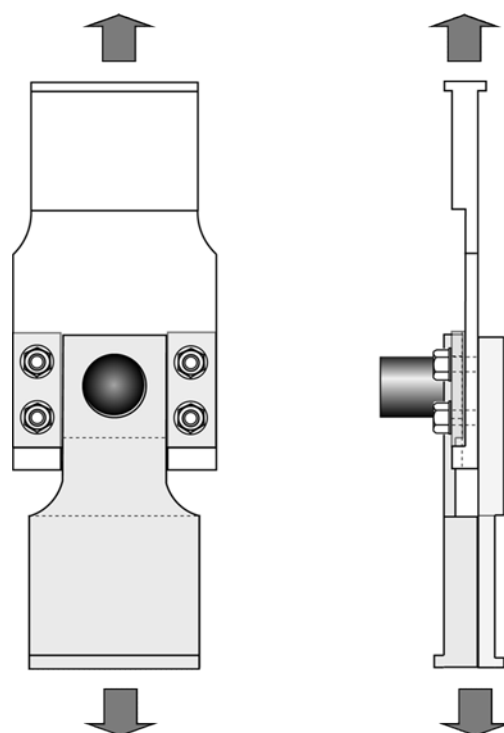


Fig.5 リードフレームとエポキシ樹脂との密着性評価用治具の概観図

3. 結果および考察

3.1 銀めっき表面とエポキシ樹脂との密着性

Fig.6 にエメリー研磨紙により表面粗化しためっき無しの銅合金試料、実操業で使用されているシアン系銀めっき試料（企業から入手）および本研究で開発したノンシアン系銀めっき試料のそれぞれ 3 種類の表面処理を施した試料における樹脂密着性と表面粗さ R_a の関係を示す。また、Fig.7 に銀めっきのレーザー顕微鏡観察図を示す。

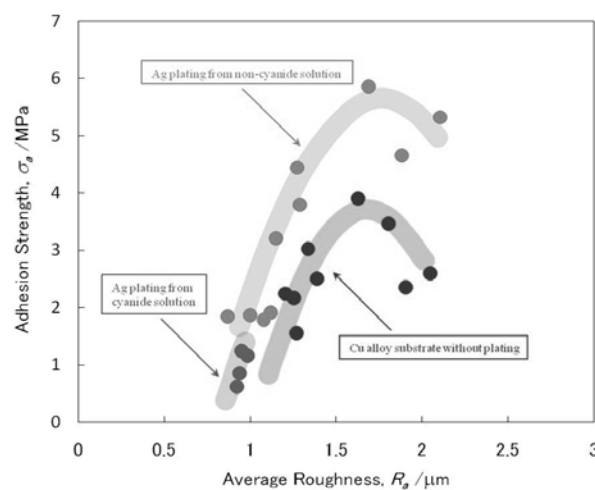


Fig.6 銅合金試料および銀めっき試料における樹脂密着性と表面粗さ R_a の関係

ノンシアン系銀めっきにおいては比較的電流密度の大きな条件ほど表面粗さを増大させ、合わせて樹脂密着性も増加した。また、どの試料においても被着体の表面が粗ければ粗いほど密着性が増加し、アンカー効果の影響が認められた。また銀表面における樹脂密着性はシアン系めっき、ノンシアン系めっきに関わらず一貫した傾向があることがわかった。さらに銀表面における樹脂密着性と表面粗さ R_a の関係で R_a が $1.69 \mu\text{m}$ より大きくなると密着性が減少しているのは銀表面に硫化物など何らかの金属状態が生じており、単純な比例関係にはならなかったものと考えられる。

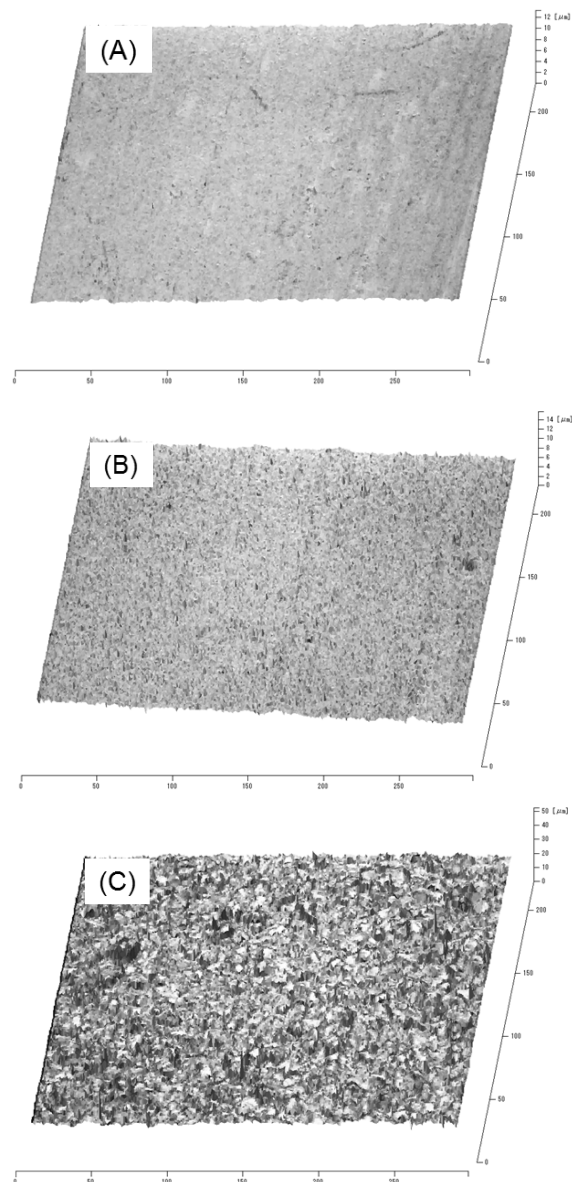


Fig.7 銀めっきのレーザー顕微鏡観察図 ((A): シアン浴から得られた銀めっき、(B): ノンシアン浴から得られた銀めっき ($12.5 \text{ mA/cm}^2 - 2\text{min}$)、(C): ノンシアン浴から得られた銀めっき ($25 \text{ mA/cm}^2 - 60\text{min}$))

Fig.8 に銀めっきの断面組織観察図を示す。この結果からも明らかなように、シアン浴から得られた銀めっきの表面 (Fig.8-a) は、平滑であるのに対して、ノンシアン浴から得られた銀めっきの表面 (Fig.8-c) は、凹凸が顕著に現われており、エポキシ樹脂との密着性において、アンカー効果の差が明確に出現することが理解できる。

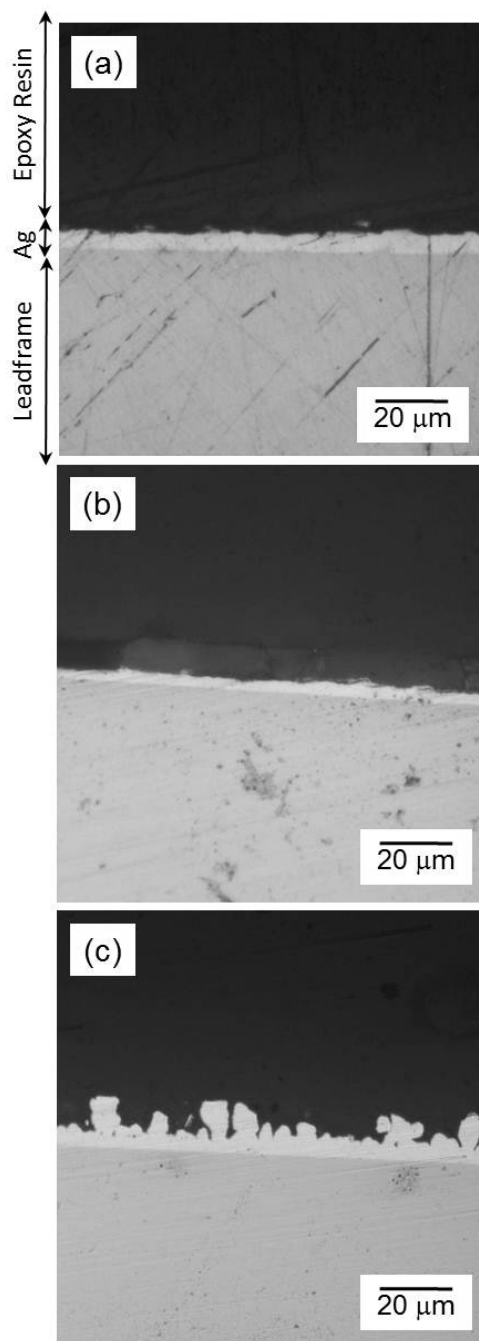
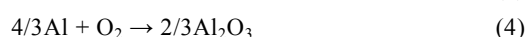


Fig.8 銀めっきの断面組織観察図 ((a): シアン浴から得られた銀めっき、(b): ノンシアン浴から得られた銀めっき ($12.5 \text{ mA/cm}^2 - 2\text{min}$)、(c): ノンシアン浴から得られた銀めっき ($25 \text{ mA/cm}^2 - 60\text{min}$))

一方、同程度の表面粗さを持つ、めっき無しの銅合金表面の樹脂密着性は銀表面の樹脂密着性に比べ、低いことがわかった。これは、実験中、銅表面に成長した酸化膜が密着性を阻害したことによるものと推定される。一般に、酸化銀、酸化銅、および酸化アルミニウム（他の2つと比較するために提示）の生成反応は次式で表わされる。



また、上記反応(1)～(4)の標準自由エネルギー $\Delta G^0/J$ は温度を T/K とすると次式で表わされる。

$$\Delta G^0/J = -56240 + 121.26T \quad (5)$$

$$\Delta G^0/J = -334800 + 144.8T \quad (6)$$

$$\Delta G^0/J = -311700 + 180.34T \quad (7)$$

$$\Delta G^0/J = -1117170 + 209.95T \quad (8)$$

さらに標準自由エネルギー $\Delta G^0/J$ は気体定数を $R/JK^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、酸素分圧を $P_{\text{O}_2}/\text{atm}$ とすると、

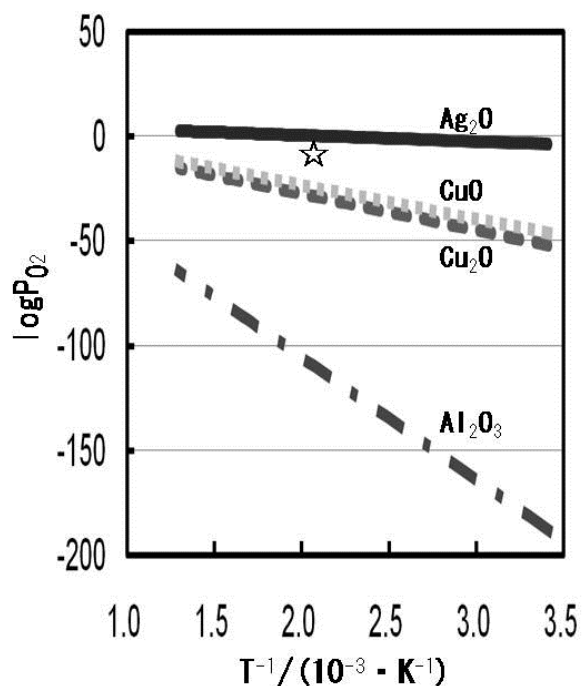


Fig.9 銀、銅、アルミニウムの酸化物生成におけるエリンガム図（酸素分圧表記）

$$\Delta G^0/J = RT \ln P_{\text{O}_2} = 19.15T \log P_{\text{O}_2} \quad (9)$$

と表わされる。ただし、金属および酸化物の活量を 1 とする。したがって、(5)～(8)における $\log P_{\text{O}_2}$ は次式で表わされる。縦軸を $\log P_{\text{O}_2}$ 、横軸を $1/T$ で表わし、上の4式をグラフにしたのが Fig.9 である。

この図はエリンガム図（Ellingham Diagram）と呼ばれ、酸化物生成における熱力学的説明によく用いられる。酸素との親和力（グラフの勾配）は上に位置するほど弱く（勾配が小さい）、下のものほど強い（勾配が大きい）。本実験では各種試料を大気中で 185°C に加熱したので、空気中の酸素の割合を 20% とすると、空気中の酸素はエリンガム図の☆部になる。したがって、この☆部よりも上部にある物質は金属状態、下部にある物質は酸化物状態であると言える。

銅はアルミニウムよりも酸化しにくい、銀よりも酸化しやすく、 185°C 時の銅合金表面には脆い酸化銅が成長しており、これが樹脂との密着を阻害したことにより密着性が減少したと考えられる。

また、他に考えられるのは、トワイマン効果 (Twyman Effect) が考えられる。これはこれまでの加工により両面の残留応力のバランスが取れた状態の基板を片面だけ研磨することで残留応力のバランスが崩れ、再び安定化する為に反りが発生するというもので、これがエメリー研磨紙で片面研磨したことによって生じていたとすれば、圧着作業時に空気などの不純物が完全に抜けきれず密着面積が減少し、結果として密着性が低下してしまう。

また、本研究では銅表面に出来た酸化物の詳細な分析は行っていないが、色々な文献によると成長する酸化銅の制御を行うことで、銅表面とエポキシ樹脂との密着性が飛躍的に増加するとの報告がある。これは金属表面に存在する酸化物とエポキシ樹脂が硬化して生成する OH 基とが水素結合を起こす (Fig.10) 為であると考えられる。

しかし、ここで大事なのがエポキシ樹脂と水素結合を介して密着する酸化皮膜内部の破壊である。一般に銅表面の酸化物層構造は Fig.11 のようになっている。Cu₂O 皮膜と CuO 皮膜は極端に機械的性質が異なり、これら二層の厚さのバランスによって、酸化皮膜内部で酸化皮膜の破壊が生じる場合がある。その為、銅表面との樹脂密着性を増加させるには、Cu₂O 皮膜と CuO 皮膜生成量のバランスを制御する必要がある。

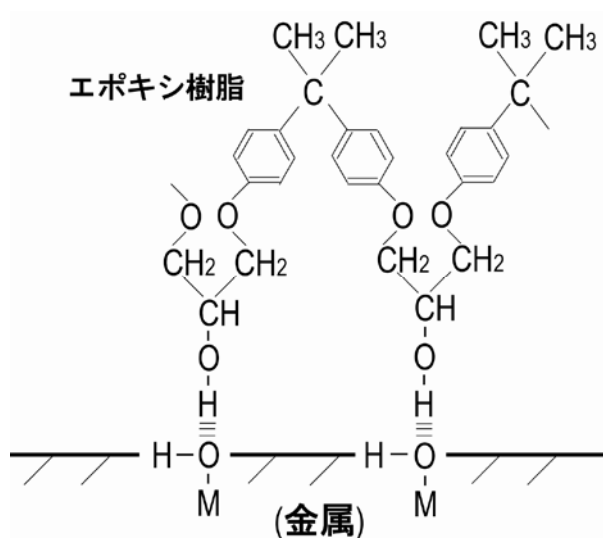


Fig.10 金属とエポキシ樹脂との水素結合モデル図

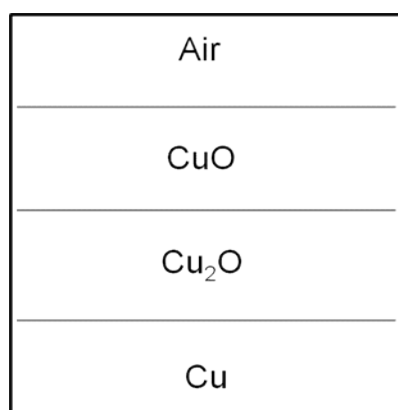


Fig.11 金属銅の表面における銅酸化物の多重生成層モデル図

3.2 銀めっき表面とシリコンチップおよび金ワイヤーとのボンディング特性（ダイボンディング特性およびワイヤボンディング特性）

本研究で開発した非平滑銀めっき法により得られた試料が、実機プロセスにおいて、基準レベルのダイボンディング特性およびワイヤボンディング特性をクリアできるか評価・検証した。6種類の銀めっき試料の以下に記す銀めっき電流密度と銀めっき時間（A: 1.25 mA/cm² - 2min, B: 2.5 mA/cm² - 1 min, C: 0.25mA/cm² - 20 min, D: 12.5 mA/cm² - 2min, E: 1.25 mA/cm² - 20 min, F: 2.5 mA/cm²-20 min）で作製した。ただし、ストライク銀めっき条件は、電流 1.25 mA/cm²で 20 分間行った。Fig.12 に得られた銀めっき試料の表面外観写真を示す。これらの 6 種類の銀めっき試料に対して、以下に記すダイボンディング条件（温度 460℃, 加重 45g, 時間 500ms）およびワイヤボンディング条件（温度

330℃, 加重 90g, 時間 3ms）にて、シリコンチップおよび金線を接着させた。Fig.13 に、ダイボンディング外観とダイシエア強度および破断モードの関係を示す。仕様 A～E では、十分なダイシエア強度が得られなかったが、仕様 F では、基準レベル（シアン浴から得られた銀めっき表面でのダイシエア強度 520.2g）を上回る良好なダイシエア強度（ノンシアン浴から得られた銀めっき表面でのダイシエア強度 635.6g）を達成した。また、Fig.14 に、ワイヤボンディング外観とワイヤプル強度および破断モードの関係を示す。仕様 A～E では、十分なワイヤプル強度が得られなかったが、仕様 F では、基準レベル（シアン浴から得られた銀めっき表面でのワイヤプル強度 6.67g）を上回る良好なワイヤプル強度（ノンシアン浴から得られた銀めっき表面でのワイヤプル強度 6.89g）を達成した。Fig.15 および Fig.16 に、ダイシエア強度およびワイヤプル強度と銀めっき作製条件（めっき膜厚）の関係を示す。図から明らかなように、めっき膜厚が 10μm 以上の試料（仕様 F）において、基準レベルを上回る良好なダイシエア強度およびワイヤプル強度が得られていることが分かる。つまり、ダイボンディング特性およびワイヤボンディング特性には、めっき膜厚が大きく影響することが推定される。

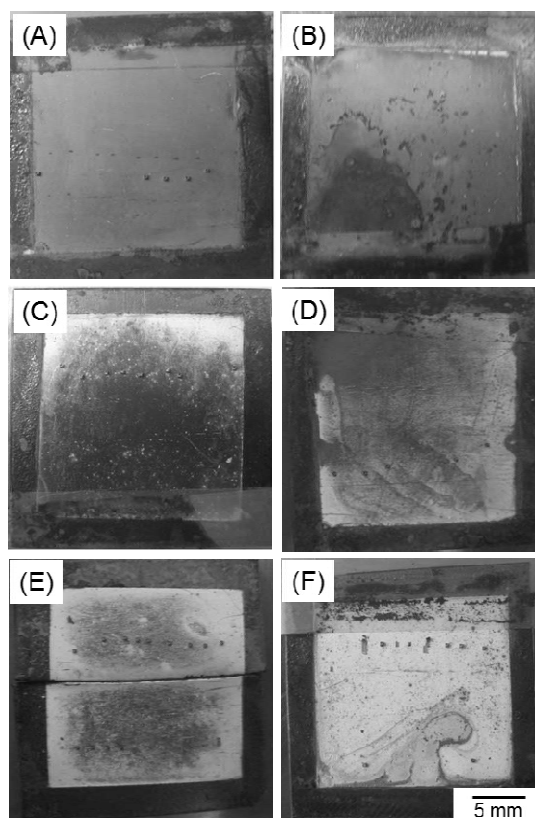


Fig.12 6種類の銀めっき試料の表面外観写真

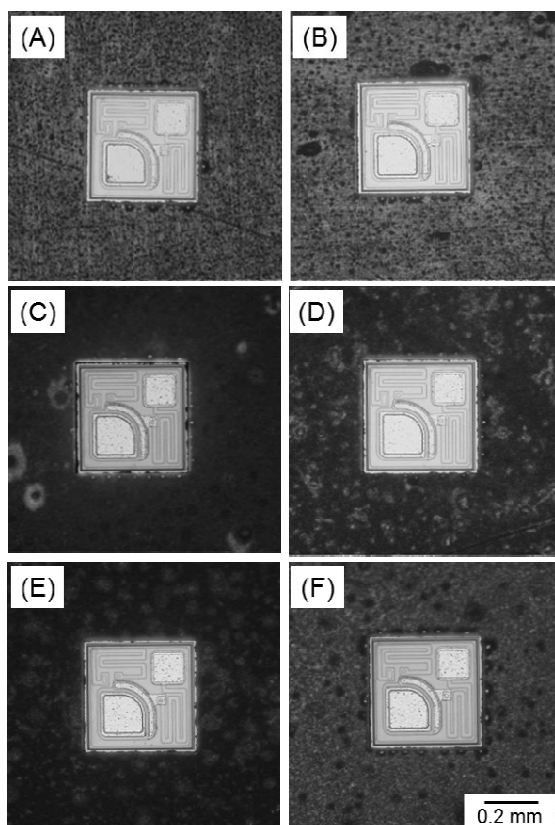


Fig.13 6種類のダイボンディング試料の表面外観写真

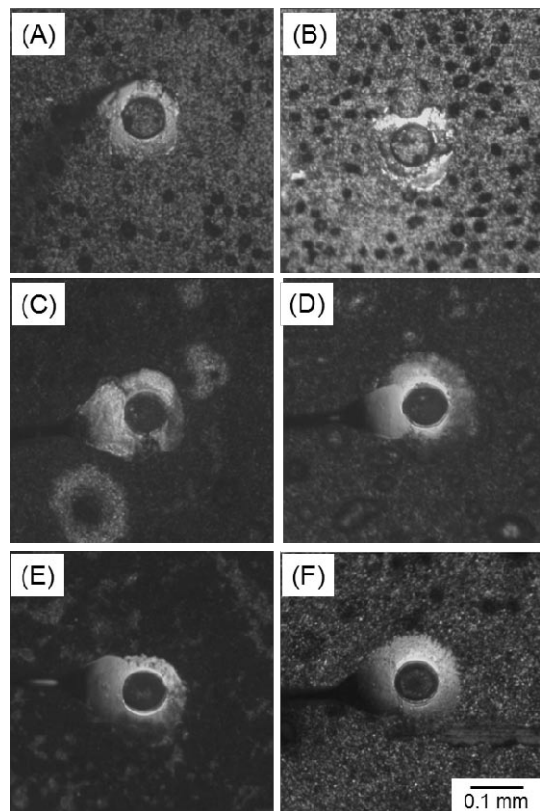


Fig.14 6種類のワイヤボンディング試料の表面外観写真

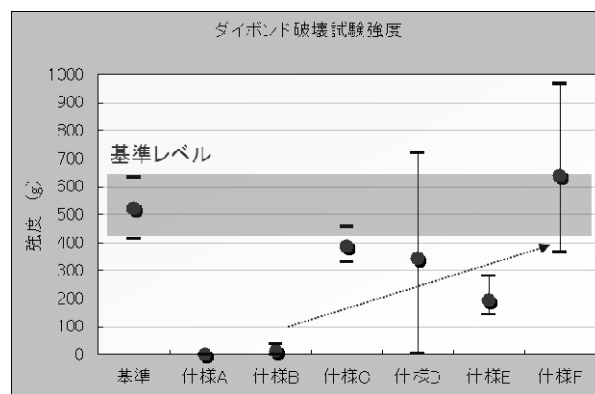


Fig.15 6種類のダイボンディング試料のダイシェア強度特性

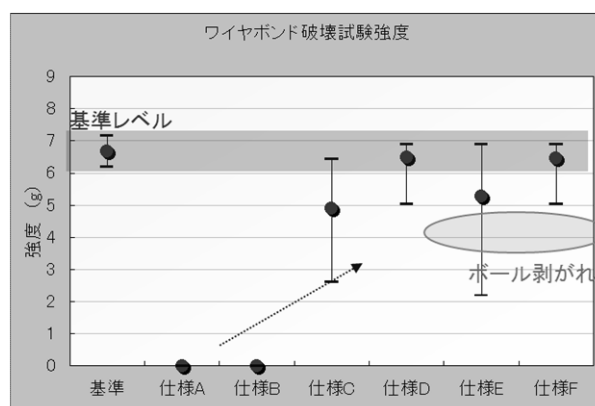


Fig.16 6種類のワイヤボンディング試料のワイヤボール強度特性

4. 結言

金属と樹脂との密着性を向上させる手法としてノンシアン系銀めっき浴を利用し、めっき時の条件を制御することによって高い密着強度が得られることがわかった。銅合金表面と樹脂との密着性においては、表面粗さ R_a が約 $1.7\mu\text{m}$ で最大密着強度約 4MPa を示し、その前後では密着性が減少する傾向が得られた。また、シアン浴から得られた銀めっき膜の表面と樹脂との密着性においては、 R_a が $0.9\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度と低いため、密着強度は 1MPa レベルであった。一方、ノンシアン浴から得られた銀めっき膜の表面と樹脂との密着性においては、銀めっき条件を最適化することにより、 R_a を $1.2\sim 2.0\mu\text{m}$ レベルにまで増大させることができ、密着強度を $3\sim 6\text{MPa}$ レベルにまで向上できた。銀めっき条件としては、最初にストライクめっきを $1.25\text{mA}/\text{cm}^2$ で 20 分間行い、次に、本めっきを $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上かつ 20 分間以上実施した場合に、 R_a を $1.2\mu\text{m}$ 以

上で密着強度を 3 MPa 以上に改善できることが判明した。

従来、評価されていた密着性比較において銀の方が銅よりも低いと言う報告は銀がシアン系のめっきであった為、密着に最適な表面粗さが得られなかったのだと考えられる。その点では、今回の酸性タイプのオリジナルノンシアン銀めっきでは銅表面にも劣らない密着性を得る表面粗さを実現できた。

また、本研究で開発した非平滑銀めっき法により得られた試料が、実機プロセスにおいて、基準レベルのダイボンディング特性およびワイヤボンディング特性をクリアできるか評価・検証した結果、本めっきを 2.5 mA/cm² 以上かつ 20 分間以上実施した場合に得られるめっき厚さが 10μm 以上の試料において、基準レベルのダイシヤ強度およびワイヤプル強度が得られることが判明した。

以上、本研究では、環境負荷にも考慮したノンシアン浴を利用する銀めっき法により、めっき表面粗さを制御し、樹脂との密着性を改善できることを明確にした。この結果、今後更に製品が小型化されても、本技術を適用すれば、トランジスタ等の半導体デバイス製品の信頼性向上に対して大きく貢献できる。

参考文献

- 1) 加藤凡典：リードフレームと表面処理，表面技術，Vol.60, No.4, pp.218-224, 2009.
- 2) 春田亮：リードフレームを使用した半導体パッケージ，表面技術，Vol.60, No.4, pp.225-231, 2009.
- 3) 藤村一正：外装めっき，表面技術，Vol.60, No.4, pp.248-252, 2009.
- 4) Fuxiang Huang, Jusheng Ma, Honglong Ning, YuWen Cao, Zhiting Geng; Precipitation in Cu-Ni-Si-Zn Alloy for Lead Frame, *Materials Letters*, Vol.57, No.13-14, pp.2135-2139, 2003.
- 5) 吉岡修，岡部則夫，長山定夫：MOS-IC 用銅系リードフレームの開発，日立電線技法，No.5, pp.43-46, 1986.
- 6) 塚本健人：金属材料と加工，表面技術，Vol.60, No.4, pp.232-237, 2009.
- 7) Ping Liu, Juan hua Su, Qi ming Dong, He jun Li; Optimization of Aging Treatment in Lead Frame Copper Alloy by Intelligent Technique, *Materials Letters*, Vol.59, No.26, pp.3337-3342, 2005.
- 8) J. H. Kang, K. Cho, C. E. Park; Adhesion Strength of Poly (imide-siloxane) with Alloy 42 Lead Frame and Silicon Dioxide, *Polymer*, Vol.42, No.6, pp.2513-2520, 2001.
- 9) 野村幸矢，坂本浩：リードフレーム用銅合金の樹脂密着性，神戸製鋼技法，Vol.48, No.3, pp.21-24, 1998.
- 10) 山本佳紀，佐々木元，山川勝弘，太田真：多ピンリードフレームに最適な高強度・高導電性銅合金条，日立電線技法，No.19, pp.85-90, 2000.
- 11) 高橋勝，土橋誠，山下嗣人：銅箔とプリント樹脂基板の密着性におけるエージング処理の影響，表面技術，Vol.57, No.5, pp.356-362, 2006.
- 12) 高木清：プリント配線板における表面処理の技術動向，表面技術，Vol.59, No.9, pp.570-578, 2008.
- 13) ジム・ケニー，カール・ウェンゲンロス，テッド・アントネリス，川島敏，永倉雅之：プリント配線板の実装用表面処理としての置換銀めっきの現状，表面技術，Vol.59, No.9, pp.589-592, 2008.
- 14) 塩川和彦，伊藤善昭：高速銀めっきおよび置換防止剤，表面技術，Vol.60, No.4, pp.238-242, 2009.
- 15) T. Iida, M. Yoshino, J. Sasano, I. Matsuda, T. Osaka; Electrodeposition of Ag Film from Ammoniacal AgNO₃ Bath Containing Polyethyleneimine, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, Vol.55, No.12, pp.962-963, 2004.
- 16) 若林信一：エレクトロニクス実装における基礎および先端めっき技術，表面技術，Vol.54, No.11, pp.734-738, 2003.
- 17) 小林紘二郎：有機-銀複合ナノ粒子のエレクトロニクス実装への適用，表面技術，Vol.56, No.12, pp.847-851, 2005.
- 18) 廣瀬明夫：金属ナノ粒子を用いた接合技術，表面技術，Vol.59, No.7, pp.443-447, 2008.
- 19) G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou; Influence of Citric Acid on the Silver Electrodeposition from Aqueous AgNO₃ Solutions. *Electrochimica Acta*, Vol.50, No.25-26, pp.5022-5031, 2005.
- 20) G.M. de Oliveira, L.L. Barbosa, R.L. Broggi, I.A. Carlos; Voltammetric Study of the Influence of EDTA on the Silver Electrodeposition and Morphological and Structural Characterization of Silver Films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.578, No.1, pp.151-158, 2005.
- 21) 相場玲宏：リードフレームの高機能・高信頼性化を支える後処理剤および後処理技術，表面技術，Vol.60, No.4, pp.243-247, 2009.